

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-053673

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

C08L 23/10

C08K 5/098

C08K 5/521

(21)Application number : 08-227413

(71)Applicant : TONEN CHEM CORP

(22)Date of filing : 08.08.1996

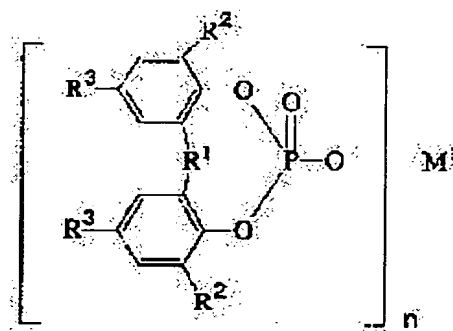
(72)Inventor : AOKI GEN  
OKADA KOJI  
FUJITA YUJI

## (54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition useful as an electric part, an automobile part, etc., excellent in rigidity, hardness, heat resistance, wear resistance and high-speed moldability, by adding a specific nucleus forming agent and a prescribed lubricant to a specified polypropylene resin.

SOLUTION: This composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. of a polypropylene consisting essentially of a high crystalline propylene homopolymer having 0.5–300g/10 minutes melt flow rate(MFR) in which a melt quantity of heat ( $\Delta H_m$ ) and MFR satisfy the relation of the equation  $\Delta H_m \geq 24.5 + 1.583 \log MFR$  with (B) 0.01–5 pts.wt. of a nucleus forming agent which is a compound or a metal benzoate of the formula (R<sup>1</sup> is a direct bond, S, a 1–9C alkylene or alkylidene; R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each H or a 1–8C alkyl; M<sup>1</sup> is a monovalent to trivalent metal; (n) is the valence of M<sup>1</sup>) and (C) 0.01–1 pt.wt. of a lubricant which is a metal aliphatic carboxylate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 53673

(43) 公開日 平成10年(1998)2月24日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 23/10	K F M		C 08 L 23/10 K F M	
C 08 K 5/098	K E P		C 08 K 5/098 K E P	
5/521			5/521	

審査請求 未請求 請求項の数 6

F D

(全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平8-227413

(22) 出願日 平成8年(1996)8月8日

(71) 出願人 000221627

東燃化学株式会社

東京都渋谷区広尾一丁目1番39号

(72) 発明者 青木 現

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東燃  
化学株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 岡田 廣治

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東燃  
化学株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 藤田 祐二

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号 東燃  
化学株式会社技術開発センター内

(74) 代理人 弁理士 高石 橘馬

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 良好な剛性、硬度及び耐熱性を有するとともに、耐摩耗性、高速成形性等に優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) J I S K 7 2 1 0 に従って測定したメルトフローレート (M F R) が 0. 5 ~ 3 0 0 g / 1 0 分の範囲であり、示差走査熱量測定から求められる融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) と M F R とが下の関係式、  
$$\Delta H_m \geq 24.50 + 1.58310 \text{ g MFR}$$
  
を満たす高結晶性プロピレンホモポリマー部分を主体とするポリプロピレン樹脂 100 重量部と、(B) フォスフェート系化合物及び／又は安息香酸金属塩 0. 01 ~ 5 重量部と、(C) 脂肪族カルボン酸金属塩 0.01 ~ 1 重量部とを含有するポリプロピレン樹脂組成物である。

## 【特許請求の範囲】

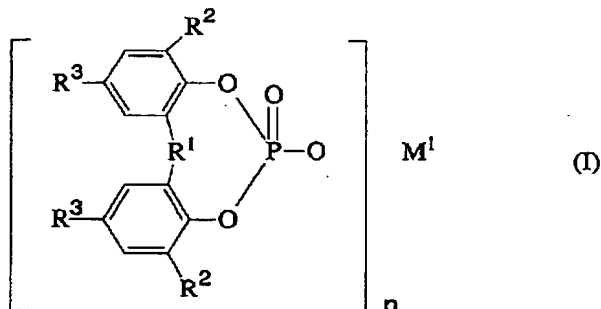
【請求項1】 (A) JIS K7210 により測定したメルトフローレート (MFR) が0.5 ~300g/10 分の範囲であり、示差走査熱量測定から求めた融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) と MFR とが下記関係式：

$$\Delta H_m \geq 24.5 + 1.583 \log MFR$$

を満たす高結晶性プロピレンホモポリマー部分を主体とするポリプロピレン樹脂100 重量部と、

(B) (i) 下記一般式(I)：

【化1】



(ただし、 $R^1$  は直接結合、硫黄又は炭素数1~9のアルキレン基又はアルキリデン基であり、 $R^2$  及び $R^3$  は水素原子又は炭素数1~8のアルキル基であり、 $M^1$  は1~3価の金属原子であり、 $n$ は $M^1$  の価数である。)により表されるフォスフェート系化合物、及び/又は(i)安息香酸金属塩0.01~5 重量部と、

(C) 脂肪族カルボン酸金属塩0.01~1 重量部とを含有することを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物において、前記ポリプロピレン樹脂が前記高結晶性プロピレンホモポリマー部分のみからなることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1に記載のポリプロピレン樹脂組成物において、前記ポリプロピレン樹脂が(a) 前記高結晶性プロピレンホモポリマー部分70~95重量%と、(b) エチレン含有量が30~80重量%で、極限粘度が2~6 dl/gであるプロピレン-エチレン共重合部分30~5 重量%とからなることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物において、前記安息香酸金属塩が安息香酸のアルカリ金属塩であることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載のポリプロピレン樹脂組成物において、前記脂肪族カルボン酸金属塩が炭素数9~40の脂肪族カルボン酸と1~4 価の金属との塩であることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物。

【請求項6】 請求項5に記載のポリプロピレン樹脂組成物において、前記脂肪族カルボン酸金属塩中の金属が

Zn、Li、Mg及びAlからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属であることを特徴とするポリプロピレン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は良好な剛性、硬度及び耐熱性を有するとともに、疲労特性、耐摩耗性、寸法安定性等に優れたポリプロピレン樹脂組成物に関する。

【0002】

10 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリプロピレンは軽量でありかつ機械的強度等に優れているので、各種の分野に広く利用されている。しかしながら、ポリプロピレンを電気部品、自動車部品等として用いた場合には、剛性、硬度、耐熱性、疲労特性、耐摩耗性、寸法安定性等が十分でなかった。

【0003】 剛性、硬度及び耐熱性の向上に関しては、ポリプロピレン樹脂にフォスフェート系化合物を添加する方法が提案されている(例えば、特開昭62-209151号、同62-243635号、同63-37148号、同63-210152号、同63-243150号、同63-284242号、特開平2-49047号、同2-102242号等)。しかしながら、これらの文献に記載されているようにフォスフェート系化合物を添加するだけでは、良好な剛性、硬度及び耐熱性を有するとともに、疲労特性、耐摩耗性、寸法安定性等に優れたポリプロピレン樹脂組成物が得ることができない。

【0004】 従って本発明の目的は、良好な剛性、硬度及び耐熱性を有するとともに、耐摩耗性、高速成形性等に優れたポリプロピレン樹脂組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、融解熱量とメルトフローレートとの間に所定の関係が成り立つプロピレンホモポリマー部分を主体とするポリプロピレン樹脂に、特定の造核剤及び滑剤を添加すると、良好な剛性、硬度及び耐熱性を有するとともに、耐摩耗性、高速成形性等に優れたポリプロピレン樹脂組成物を得られることを発見し、本発明に想到した。

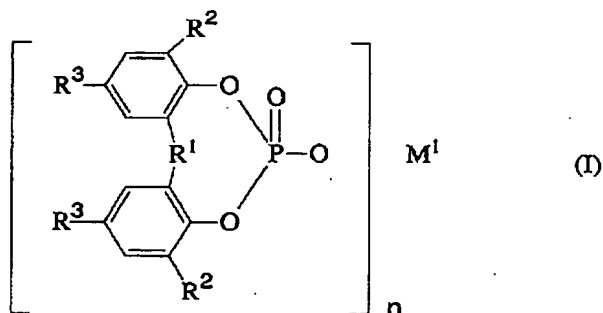
【0006】 すなわち、本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、(A) JIS K7210 により測定したメルトフローレート (MFR) が0.5 ~300g/10 分の範囲であり、示差走査熱量測定から求めた融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) と MFR とが下記関係式：

$$\Delta H_m \geq 24.5 + 1.583 \log MFR$$

を満たす高結晶性プロピレンホモポリマー部分を主体とするポリプロピレン樹脂100 重量部と、

(B) (i) 下記一般式(I)：

【化2】



(ただし、 $R^1$  は直接結合、硫黄又は炭素数 1～9 のアルキレン基又はアルキリデン基であり、 $R^2$  及び  $R^3$  は水素原子又は炭素数 1～8 のアルキル基であり、 $M^1$  は 1～3 価の金属原子であり、 $n$  は  $M^1$  の価数である。) により表されるフォスフェート系化合物、及び／又は (i) 安息香酸金属塩 0.01～5 重量部と、  
(C) 脂肪族カルボン酸金属塩 0.01～1 重量部とを含有することを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

[1] ポリプロピレン樹脂組成物の組成

本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、(A) 高結晶性プロピレンホモポリマー部分を主体とするポリプロピレン樹脂と、(B) フォスフェート系化合物及び／又は安息香酸金属塩からなる造核剤と、(C) 脂肪族カルボン酸金属塩からなる滑剤とを含有することを特徴とする。

【0008】[A] ポリプロピレン樹脂

ポリプロピレン樹脂 (A) は、①高結晶性プロピレンホモポリマー部分のみからなるか、②高結晶性プロピレンホモポリマー部分とプロピレン-エチレン共重合部分からなる。後者の場合、プロピレンホモポリマー部分とプロピレン-エチレンランダム共重合部分とからなる結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体であるのが好ましい。いずれの場合も、高結晶性プロピレンホモポリマー部分は同じ方法で製造することができる。

【0009】(I) 高結晶性プロピレンホモポリマー部分  
高結晶性プロピレンホモポリマー部分は、JIS K7210

(230℃、荷重 2.16kg) により測定したメルトフローレート (MFR) が 0.5～300g/10 分であることを特徴とする。MFR が 0.5 g/10 分未満では成形性が不十分であり、300 g/10 分を超えると耐衝撃性が低下する。好ましい MFR は 5～200 g/10 分である。

【0010】また高結晶性プロピレンホモポリマー部分は、示差走査熱量測定から求めた融解熱量  $\Delta H_m$  と MFR とが、下記関係式：

$$\Delta H_m \geq 24.5 + 1.583 \log MFR$$

を満たすことが必要である。 $\Delta H_m < (24.5 + 1.583 \log MFR)$  の場合には、ポリプロピレン樹脂の耐熱性、硬度及び剛性が低い。なお融解熱量  $\Delta H_m$  は、試料を 20℃ まで加熱する示差走査熱量測定の際に、85℃ から 17

5℃ まで昇温する間での融解ピークにおける熱量を測定し、その熱量を試料の重量で除すことにより算出したものであり、単位は cal/g である。

【0011】(2) プロピレン-エチレン共重合部分

プロピレン-エチレン共重合部分のエチレン含有量は 30～80 重量% である。エチレン含有量が 30 重量% 未満では樹脂の延性及び耐衝撃性が低く、また 80 重量% を超えると樹脂の剛性が低くなる。好ましいエチレン含有量は 30～60 重量% である。なおプロピレン-エチレン共重合部分は基本的にはプロピレン及びエチレンからなるランダム共重合体であるが、他の  $\alpha$ -オレフィンやジエン系モノマー等を少量 (好ましくは 5 重量% 以下) 含有していてもよい。

【0012】またプロピレン-エチレン共重合部分の極限粘度  $[\eta]$  (デカリン中、135℃ で測定) は 2～6 dl/g である。極限粘度  $[\eta]$  が 2 dl/g 未満の場合には剛性の改善効果が十分でなく、一方 6 dl/g を超えるとゲル成分の増加により成形性が低下し、成形品の外観が不良となる。

(3) プロピレン-エチレンブロック共重合体の場合の成分の割合

ポリプロピレン樹脂が高結晶性プロピレンホモポリマー部分とプロピレン-エチレン共重合部分とを有する結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体の場合、高結晶性プロピレンホモポリマー部分の割合は 70～95 重量% であり、プロピレン-エチレン共重合部分の割合は 30～5 重量% である。高結晶性プロピレンホモポリマー部分が 70 重量% 未満ではポリプロピレン樹脂の機械的強度が低く、一方 95 重量% を超えると耐衝撃性が低下する。好ましくは、高結晶性プロピレンホモポリマー部分が 80～95 重量% であり、プロピレン-エチレン共重合部分が 20～5 重量% である。

【0013】(4) 製法

まず高結晶性プロピレンホモポリマー部分とプロピレン-エチレン共重合部分とからなる場合、プロピレンホモポリマー部分及びプロピレン-エチレン共重合部分を別々に調製した後でスーパーミキサー等により均一にブレンドする方法 (機械的ブレンド法)、及び高結晶性プロピレンホモポリマー部分とプロピレン-エチレン共重合部分とを単一のリアクターで連続的に調製する方法 (リアクターブレンド法) がある。リアクターブレンド法は多段重合法とも呼ばれる。多段重合法ではプロピレンホモポリマー部分及びプロピレン-エチレンランダム共重合部分は実質的に均一にブレンドされた状態になっている。いずれの場合でも、得られたポリプロピレン樹脂は、結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体と呼ぶことができる。

【0014】また高結晶性プロピレンホモポリマー部分のみからなるポリプロピレン樹脂を製造する場合には、上記リアクターブレンド法の第 1 段の重合工程で停止

し、得られた高結晶性プロピレンホモポリマー部分をそのまま使用すれば良い。以上の通りであるので、ここではリアクターブレンド法について詳細に説明する。

【0015】(i) 高結晶性プロピレンホモポリマー部分の生成

#### 1. 予備重合

##### (i) 予備重合触媒

予備重合触媒は、オレフィンを(A) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び第一の電子供与性化合物を必須成分とする固体成分、(B) 有機アルミニウム化合物、(C) 有機ケイ素化合物、及び(D) 必要に応じて第二の電子供与性化合物と接触させることにより調製する。オレフィンとしては、プロピレンの他、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。予備重合触媒の上記各成分の詳細は以下の通りである。

##### 【0016】(A) 固体成分

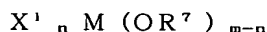
固体成分(以下、成分(A)という。)は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び第一の電子供与性化合物を必須成分とし、通常①マグネシウム化合物、②チタン化合物及び③第一の電子供与性化合物(前記各化合物がハロゲンを有しない化合物の場合は、さらに④ハロゲン含有化合物)を接触させることにより調製することができる。

##### 【0017】①マグネシウム化合物

マグネシウム化合物は、一般式 $MgR^4 R^5$ で表される。ただし $R^4$ 及び $R^5$ は同一又は異なる炭化水素基、OR<sup>6</sup>基( $R^6$ は炭化水素基)又はハロゲン原子を示す。具体的には、 $R^4$ 及び $R^5$ の炭化水素基としては、炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が挙げられ、 $R^6$ 基としては、炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が挙げられ、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等が挙げられる。

【0018】これらの化合物の具体例は、 $MgMe_2$ 、 $Mg(i-Pr)_2$ 、 $MgBu_2$ 、 $MgOct_2$ 、 $MgPh_2$ 、 $MgcyHe_2$ 、 $Mg(OEt)_2$ 、 $Mg(OHe)_2$ 、 $Mg(OPh)_2$ 、 $EtMgCl$ 、 $HeMgCl$ 、 $i-BuMgCl$ 、 $PhMgCl$ 、 $EtOMgCl$ 、 $PhOMgCl$ 、 $EtOMgBr$ 、 $EtOMgI$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 $MgI_2$ (ただし、Me:メチル、Et:エチル、Pr:プロピル、Bu:ブチル、He:ヘキシル、Ph:フェニル、cyHe:シクロヘキシル。)等である。

【0019】上記マグネシウム化合物は、成分(A)を調製する際に、金属マグネシウム又はその他のマグネシウム化合物から調製することもできる。その一例として、金属マグネシウム、ハロゲン化炭化水素及び一般式:



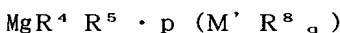
(ただし $X^1$ は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20個の炭化水素基であり、Mはホウ素、炭素、アルミニウム、ケイ素又はリン原子であり、 $R^7$ は炭素数1~20個の炭化水素基であり、mはMの原子価であり、 $m > n$

$\geq 0$ である。)のアルコキシ基含有化合物を接触させる方法が挙げられる。

【0020】アルコキシ基含有化合物の一般式中の $X^1$ 及び $R^7$ の炭化水素基としては、メチル(Me)、エチル(Et)、プロピル(Pr)、i-プロピル(i-Pr)、ブチル(Bu)、i-ブチル(i-Bu)、ヘキシル(He)、オクチル(Oct)等のアルキル基、シクロヘキシル(cyHe)、メチルシクロヘキシル等のシクロアルキル基、アリル、プロペニル、ブテニル等のアルケニル基、フェニル(Ph)、トリル、キシリル等のアリール基、フェネチル、3-フェニルプロピル等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中で、特に炭素数1~10個のアルキル基が好ましい。

【0021】アルコキシ基含有化合物の具体例としては、Mが炭素の場合には、 $C(OEt)_4$ 、 $C(OPr)_4$ 、 $C(OBu)_4$ 、 $HC(OMe)_3$ 、 $HC(OEt)_3$ 、 $HC(OBu)_3$ 、 $HC(OPh)_3$ 、 $MeC(OEt)_3$ 、 $PhC(OEt)_3$ 、 $CH_2ClC(OEt)_3$ 、 $ClC(OMe)_3$ 、 $ClC(Oi-Bu)_3$ 、 $BrC(OEt)_3$ 等が挙げられ、Mがケイ素の場合には、 $Si(OEt)_4$ 、 $Si(OHe)_4$ 、 $HSi(OEt)_3$ 、 $HSi(OPh)_3$ 、 $MeSi(OBu)_3$ 、 $PhSi(OEt)_3$ 、 $CHCl_2Si(OEt)_3$ 等が挙げられ、Mがホウ素の場合には、 $B(OEt)_3$ 、 $B(OBu)_3$ 等が挙げられ、Mがアルミニウムの場合には、 $Al(OMe)_3$ 、 $Al(OEt)_3$ 等が挙げられ、Mがリンの場合には、 $P(OMe)_3$ 、 $P(OEt)_3$ 等が挙げられる。

【0022】また、マグネシウム化合物としては、一般式:



で表される周期表第II族または第III a族金属( $M'$ )の有機化合物との錯体も使用できる。金属 $M'$ はアルミニウム、亜鉛、カルシウム等であり、 $R^8$ は炭素数1~12個のアルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基である。またqは金属 $M'$ の原子価を示し、pは0.1~10の数を示す。 $M' R^8_q$ で表される化合物の具体例としては、 $AlMe_3$ 、 $AlEt_3$ 、 $Al(i-Bu)_3$ 、 $AlPh_3$ 、 $ZnMe_2$ 、 $ZnEt_2$ 、 $ZnBu_2$ 、 $ZnPh_2$ 、 $CaEt_2$ 等が挙げられる。

##### 【0023】②チタン化合物

チタン化合物としては、2価、3価及び4価のチタン化合物を使用できる。例えば、三塩化チタン、四塩化チタン、四臭化チタン、トリクロロエトキシチタン、トリクロロブトキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジブトキシチタン、ジクロロジフェノキシチタン等が挙げられる。これらの中で、特に四塩化チタンが好ましい。

##### 【0024】③第一の電子供与性化合物

第一の電子供与性化合物としては、カルボン酸類、カルボン酸無水物類、カルボン酸エステル類、カルボン酸ハロゲン化物類、アルコール類、エーテル類、ケトン類、

アミン類、アミド類、ニトリル類、アルデヒド類、アルコレート類、有機基と炭素または酸素を介して結合したリン、ヒ素又はアンチモン化合物、ホスホアミド類、チオエーテル類、チオエステル類、炭酸エステル類等が挙げられる。これらのうちカルボン酸類、カルボン酸無水物類、カルボン酸エステル類、カルボン酸ハロゲン化物類、アルコール類、エーテル類が好ましい。

【0025】カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アクリル酸等の脂肪族モノカルボン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸等の脂肪族ジカルボン酸、酒石酸等の脂肪族オキシカルボン酸、シクロヘキサンモノカルボン酸、シス-1,2-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式カルボン酸、安息香酸、トルイル酸等の芳香族モノカルボン酸、フタル酸、ナフタル酸、トリメリット酸等の芳香族多価カルボン酸等が挙げられる。カルボン酸無水物は上記カルボン酸類の無水物である。

【0026】カルボン酸エステルとしては、上記のカルボン酸類のモノ又は多価エステルを使用することができ、その具体例として、ギ酸ブチル、酢酸エチル、ピバリン酸イソブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジアリル、フタル酸ジフェニル、テレフタル酸ジエチル等が挙げられる。

【0027】カルボン酸ハロゲン化物としては、上記のカルボン酸類の酸ハロゲン化物を使用することができ、その具体例として、酢酸クロライド、酢酸プロマイド、プロピオン酸クロライド、酪酸クロライド、酪酸プロマイド、アクリル酸クロライド、アクリル酸プロマイド、メタクリル酸クロライド、メタクリル酸プロマイド、クロトン酸クロライド、マロン酸クロライド、マロン酸プロマイド、コハク酸クロライド、コハク酸プロマイド、アジピン酸クロライド、アジピン酸プロマイド、マレイン酸クロライド、マレイン酸プロマイド、酒石酸クロライド、酒石酸プロマイド等が挙げられる。またアジピン酸モノメチルクロライド、マレイン酸モノエチルクロライドのようなジカルボン酸のモノアルキルハロゲン化物も使用できる。

【0028】アルコール類は一般式  $R^9-OH$  で表される。ここで  $R^9$  は炭素数 1~12 個のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基である。具体例としては、メタノール、プロパノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、フェノール等が挙げられる。

【0029】エーテル類は一般式  $R^{10}OR^{11}$  で表わされる。ここで  $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は炭素数 1~12 個のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基であり、同じでも異ってもよい。具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、

ジイソアミルエーテル、ジ-2-エチルヘキシルエーテル、ジアリルエーテル等が挙げられる。

#### 【0030】④ハロゲン含有化合物

ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン含有アルコール、水素-ケイ素結合を有するハロゲン化ケイ素化合物、周期表第 III a 族、IV a 族、V a 族元素のハロゲン化物（以下、金属ハライドという。）等を挙げることができる。

【0031】ハロゲン化炭化水素としては、炭素数 1~12 個の飽和又は不飽和の脂肪族、脂環式及び芳香族炭化水素のモノ及びポリハロゲン置換体が挙げられる。それら化合物の具体的な例は、脂肪族化合物では、メチルクロライド、メチレンクロライド、クロロホルム、ヨードホルム、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、ペンタクロロエタン、ヘキサクロロエタン、ヘキサクロロプロピレン等が挙げられ、脂環式化合物では、クロロシクロプロパン、ヘキサクロロシクロペンタジエン等が挙げられ、芳香族化合物では、クロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサプロモベンゼン等が挙げられる。これらの化合物は一種又は二種以上用いてもよい。

【0032】ハロゲン含有アルコールとしては、一分子中に 1 個以上の水酸基を有するモノ又は多価アルコール中の、水酸基以外の任意の 1 個以上の水素がハロゲン原子で置換された化合物である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素原子が挙げられるが、特に塩素原子が好ましい。これらの化合物を例示すると、2-クロロエタノール、1-クロロ-2-プロパノール、5-クロロ-1-ペンタノール、3-クロロ-1,2-プロパンジオール、2-クロロシクロヘキサノール、2-プロモエタノール、1-プロモ-2-ブタノール、2-プロモ-p-クレゾール、1-プロモ-2-ナフトール等が挙げられる。

【0033】Si-H 結合を有するハロゲン化ケイ素化合物としては、 $HSiCl_3$ 、 $H_2SiCl_2$ 、 $H_3SiCl$ 、 $H(C_2H_5)SiCl_2$ 、 $H(t-C_4H_9)SiCl_2$ 、 $H(C_6H_5)SiCl_2$ 、 $H(CH_3)_2SiCl$ 、 $H(i-C_3H_7)_2SiCl$  等が挙げられる。

【0034】金属ハライドとしては、B、Al、Ga、In、Ti、Si、Ge、Sn の塩化物、フッ素化物、臭化物、ヨウ化物が挙げられ、特に、 $BCl_3$ 、 $BBr_3$ 、 $BI_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $GaBr_3$ 、 $InCl_3$ 、 $TiCl_3$ 、 $SiCl_4$ 、 $SnCl_4$  等が好適である。

【0035】①マグネシウム化合物、②チタン化合物、③第一の電子供与性化合物、更に必要に応じて④ハロゲン含有化合物を、不活性媒体の存在下又は不存在下で混合攪拌するか、機械的に共粉碎することにより、40~150℃で接触させる。不活性媒体としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が使用でき

る。

【0036】具体的には、成分(A)は、①金属マグネシウム、ハロゲン化炭化水素及び一般式： $X^1_n M(O R^7)_{m-n}$ の化合物（前記のアルコキシ基含有化合物と同じでよい。）を接触させることにより得られるマグネシウム含有固体をハロゲン含有アルコールと接触させ、次いで電子供与性化合物及びチタン化合物と接触させる方法（特開昭63-264607号）、②マグネシウムジアルコキシドと水素-ケイ素結合を有するハロゲン化ケイ素化合物を接触させた後、ハロゲン化チタン化合物を接触させ、次いで電子供与性化合物と接触させ（必要に応じて更にハロゲン化チタン化合物と接触させる）る方法（特開昭62-146904号）、③マグネシウムジアルコキシドと水素-ケイ素結合を有するハロゲン化ケイ素化合物を接触させた後、電子供与性化合物と接触させ、次いでチタン化合物と接触させる方法（特開昭58-198503号）等により調製できるが、特に①の方法が好ましい。成分(A)は必要に応じて前記の不活性媒体で洗浄してもよい。

【0037】(B)有機アルミニウム化合物  
有機アルミニウム化合物としては、一般式：



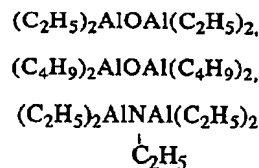
（ただし、 $R^{12}$ はアルキル基またはアリール基、 $X^2$ はハロゲン原子、アルコキシ基又は水素原子を示し、 $r$ は1～3の任意の数である。）で示されるものが好ましく、炭素数は1～18個が好ましく、2～6個がより好ましい。具体的には、

①トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、②ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムプロマイド等のジアルキルアルミニウムモノハライド、③メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジプロマイド等のモノアルキルアルミニウムジハライド、④エチルアルミニウムセスキクロライド等のアルキルアルミニウムセスキハライド、⑤ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムモノアルコキシド、⑥ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイド

ライドが挙げられる。これらの中で、特にトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等が好ましい。

【0038】また、酸素原子や窒素原子を介して2個以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物も使用可能である。このような化合物としては、例えば

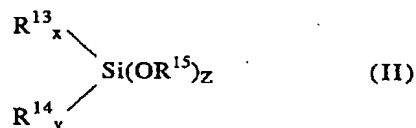
【化3】



等を例示できる。

【0039】(C)有機ケイ素化合物  
有機ケイ素化合物は下記一般式：

【化4】



（但し、 $R^{13}$ は環内にエーテル結合又はチオエーテル結合を含有する環状置換基、環内エーテル結合含有環状置換基を有するオキシ基、環内ケトン結合含有環状置換基、窒素原子含有複素環式置換基、ケイ素原子含有複素環式置換基、又はラクトン骨格構造を有する置換基であり、 $R^{14}$ は炭素数1～10個の炭化水素基、 $R^{16}O-$ 、 $R^{17}_3Si-$ 又は $R^{18}_3SiO-$ であり（ただし、 $R^{16}$ は炭素数3～10個の炭化水素基であり、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ はそれぞれ炭素数1～10の炭化水素基であり、同一でも異なってもよい。）、 $R^{15}$ はメチル基又はエチル基であり、 $x$ は1又は2であり、 $y$ は0又は1であり、 $z$ は2又は3であり、 $x+y+z=4$ である。）により表される。

【0040】 $R^{13}$ の具体例としては、以下のものが挙げられる（夫々の $R^{13}$ 基をRA、RB・・・等で示す。）。

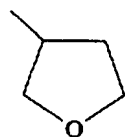
【化5】

(7)

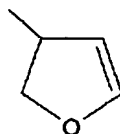
11

12

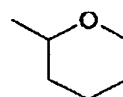
RA:



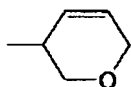
RB:



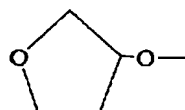
RC:



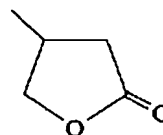
RD:



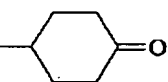
RE:



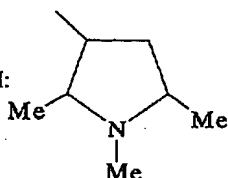
RF:



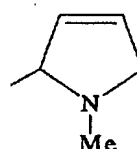
RG:



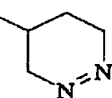
RH:



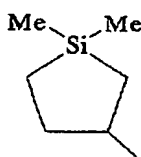
RI:



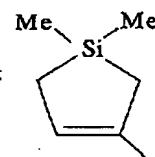
RJ:



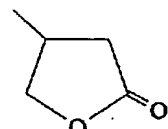
RK:



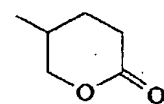
RL:



RM:



RN:



【0041】前記一般式における $R^{14}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 及び $R^{18}$ の炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルカジエニル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。アルキル基としては、エチル、*i*-プロピル、*s*-ブチル、*t*-ブチル等が挙げられ、アルケニル基としては、ビニル、アリル、プロペニル、*t*-ヘキセニル等が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロペンチル、メチルシクロヘキシル基等が挙げられ、シクロアルケニル基としては、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等が挙げられ、シクロアルカジエニル基としては、シクロペンタジエニル、メチルシクロペンタジエニル基等が挙げられ、アリール基としては、フェニル、トリル、キシリル基等が挙げられ、アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基等が挙げられる。

【0042】成分(C)の具体例として、 $[RA]_2Si(OMe)_2$ 、 $[RB](i-Pr)Si(OMe)_2$ 、 $[RC](t-Bu)Si(OMe)_2$ 、 $[RC](Me_3SiO)Si(OMe)_2$ 、 $[RA](i-Pr)Si(OEt)_2$ 、 $[RA]Si(OMe)_3$ 、 $[RD]Si(OMe)_3$ 、 $[RB]Si(OEt)_3$ 、 $[RE]MeSi(OMe)_2$ 、 $[RF](i-PrO)Si(OMe)_2$ 、 $[RG](i-Pr)Si(OEt)_2$ 、 $[RH]Si(OMe)_3$ 等が挙げられる(ただし、 $[RA]$ 、 $[R$

$B]$ ・・・は一般式(II)における $R^{13}$ の符号に相当)。

【0043】(D) 第二の電子供与性化合物

第二の電子供与性化合物(成分(D))としては、有機ケイ素化合物(成分(C)と同一のものを除く。)や、窒素、イオウ、酸素、リン等のヘテロ原子を含む電子供与性化合物が使用可能であるが、有機ケイ素化合物が好ましい。成分(D)は、有機アルミニウム化合物を予備重合触媒と組合せる際に添加しても、あるいは予め有機アルミニウム化合物と接触させた上で添加してもよい。

【0044】有機ケイ素化合物としては、合計4個のアルコキシ基(一部がアルキル基又はアリール基で置換されていてもよい。)がケイ素原子に結合したものが好ましい。これらのアルキル基及びアルコキシ基は鎖状でも環状でもよい。アルキル基又はアリール基はハロゲン元素で置換されていてもよい。有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトライソプロトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジルオキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリフェノキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラ

30

40

50



ン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等が挙げられる。

【0045】またヘテロ原子含有電子供与性化合物の具体例としては、①窒素原子を含む化合物として、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,6-ジエチルピペリジン、2,6-ジイソブチル-4-メチルピペリジン、3-メチルピリジン、2,6-ジイソブチルピリジン、2,5-ジメチルピペリジン、イミダゾール、安息香酸アミド、アセトニトリル、アニリン、トルイジン、トリエチルアミン等が挙げられ、②イオウ原子を含む化合物として、チオフェノール、チオフェン、2-チオフェンカルボン酸エチル、メチルメルカプタン等が挙げられ、③酸素原子を含む化合物として、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,2,5,5-テトラエチルテトラヒドロフラン等が挙げられ、④リン原子を含む化合物として、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト等が挙げられる。

#### 【0046】(ii) 予備重合条件

有機アルミニウム化合物（成分(B)）及び有機ケイ素化合物（成分(C)）の存在下で、固体成分（成分(A)）をオレフィンと接触させることにより、オレフィンを予備重合する。その際、成分(B)及び成分(C)とともに必要に応じて第二の電子供与性化合物（成分(D)）を加えるのが好ましい。予備重合は、不活性媒体（マグネシウム含有固体の調製時に使用するものと同じで良い。）の存在下で、通常100℃以下の温度、好ましくは-30℃～+30℃、更に好ましくは-20℃～+15℃の温度で行う。重合方式としては、バッチ式、連続式のいずれでもよく、また二段以上の多段で行ってもよい。多段で行う場合、重合条件を各段階毎に変えてもよい。

【0047】成分(B)は、予備重合系での濃度が10～500ミリモル／リットル、好ましくは30～200ミリモル／リットルになるように用い、また成分(A)中のチタン1グラム原子当り1～50,000モル、好ましくは2～1,000モルとなるように用いる。成分(C)は、予備重合系での濃度が5～1,000ミリモル／リットル、好ましくは10～200ミリモル／リットルになるように用いる。また必要に応じて用いる成分(D)は、予備重合系での濃度が1～100ミリモル／リットル、好ましくは5～50ミリモル／リットルになるように用いる。予備重合により成分(A)中にオレフィンポリマーが取り込まれるが、そのポリマー量を成分(A)1g当り0.1～200g、特に0.5～50gとするのが好ましい。上記のようにして調製された触媒成分は、触媒成分の保存劣化を防止するために洗浄するのが好ましい。触媒成分はできるだけ低温で保存するのが好ましく、-50℃～+30℃、特に-20℃～+5℃の温度範囲が好ましい。

#### 【0048】2. 本重合

上記のようにして得られた予備重合触媒に、有機金属化合物及び必要に応じて電子供与性化合物を組み合わせる

重合用触媒とし、プロピレンの単独重合を行うことにより、プロピレンホモポリマー部分を得る。

【0049】有機金属化合物としては、周期表第I族乃至第III族金属の有機化合物が挙げられる。リチウム、マグネシウム、亜鉛又はアルミニウムの有機化合物が好ましく、特に有機アルミニウム化合物が好ましい。有機アルミニウム化合物は予備重合触媒調製時の成分(B)と同じでよい。アルミニウム以外の金属の有機化合物としては、ジエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロライド、ジエチル亜鉛等が挙げられる。また、アルミニウムと他の金属との有機化合物としては、 $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 等が挙げられる。

【0050】予備重合触媒及び有機金属化合物と必要に応じて組合わせる電子供与性化合物は、前記電子供与性化合物③又は前記成分(C,D)と同じでよい。電子供与性化合物は、有機金属化合物を予備重合触媒と組合わせる際に添加してもよく、また予め有機金属化合物と接触させた上で添加してもよい。

【0051】予備重合触媒に対する有機金属化合物の使用量は、該触媒成分中のチタン1グラム原子当り、通常1～2,000グラムモル、特に20～500グラムモルが好ましい。また電子供与性化合物を用いる場合、電子供与性化合物1モル当たり、有機金属化合物の量（アルミニウムとして）0.1～40グラム原子、好ましくは1～25グラム原子となるように、有機金属化合物と電子供与性化合物の比率を選ぶ。

【0052】プロピレン重合反応は、気相、液相のいずれでもよく、液相で重合させる場合は、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性炭化水素中又は液状モノマー中で行うことができる。重合温度は、通常-80℃～+150℃、特に40℃～120℃の温度範囲である。重合圧力は1～60気圧でよい。重合体の分子量調節は、水素等の分子量調節剤により行う。重合反応は、通常の条件で連続又はバッチ式で行う。

【0053】(d) プロピレン-エチレン共重合部分の生成

高結晶性プロピレンホモポリマー部分を生成した後、前記触媒の存在下で、（エチレン+プロピレン）に切替えてプロピレン-エチレン共重合部分（好ましくはランダム共重合部分）を生成する。プロピレン-エチレンランダム共重合反応における重合条件は、エチレン含有量及び極限粘度に関する上記要件を満たす限り、上述のプロピレンホモポリマー部分の重合条件の範囲から適宜選択することができる。なお、プロピレン-エチレンランダム共重合部分のエチレン含有量は、反応混合物をサンプリングし、NMRスペクトルを測定することにより求める。

【0054】[B] 造核剤

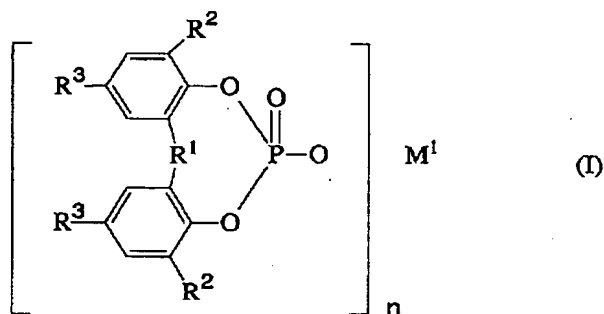
15

ポリプロピレン樹脂に添加する造核剤は、(i) フォスフェート系化合物及び／又は(ii)安息香酸金属塩である。

【0055】(i) フォスフェート系化合物

本発明に用いるフォスフェート系化合物は、下記一般式(I)：

【化6】



(ただし、R<sup>1</sup> は直接結合又は硫黄又は炭素数1～9のアルキレン基又はアルキリデン基であり、R<sup>2</sup> 及びR<sup>3</sup> は水素原子又は炭素数1～8のアルキル基であり、M<sup>1</sup> は1～3価の金属原子であり、nはM<sup>1</sup> の価数である。)により表される。

【0056】このようなフォスフェート系化合物としては、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデンビス(4-*i*-プロピル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウムビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウムビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウムビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウムビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウムビス[2,2'-チオビス(4-*i*-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデンビス(4,6-ジメチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレンビス(4,6-ジメチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-*t*-オクチルメチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウムビス[2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウムビス[2,2'

16

-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウムビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-*t*-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデンビス(4-*s*-ブチル-6-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジメチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジエチルフェニル)フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウムビス[2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウムビス[2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウムビス[2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウムトリス[2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウムトリス[2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェート]等が挙げられる。これらの中で、特にナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0057】(2) 安息香酸金属塩

本発明で用いる安息香酸金属塩としては、周期律表I族金属と安息香酸との塩が好ましく、特に好ましい具体例としては、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム等が挙げられる。

【0058】[C] 滑剤

本発明で用いる滑剤は脂肪族カルボン酸金属塩であり、特に炭素数9～40の脂肪族カルボン酸と1～4価の金属との塩が好ましい。具体的には、脂肪族カルボン酸金属塩は一般式：(RCOO)<sub>n</sub>M<sup>n</sup>により表される。ただしRは炭素数8～39のアルキル基又はアルケニル基であって、ヒドロキシル基等で置換されていても良く、M<sup>n</sup>は1～4価の金属であり、nはM<sup>n</sup>の価数(1～4)である。

【0059】脂肪族カルボン酸としては、オレイン酸、エルカ酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、メチロールステアリン酸、メチロールベヘン酸、ステアリルエルカ酸、オレイルステアリン酸、ドデシルステアリン酸、ドデシルオレイン酸、オクタデシルエルカ酸、オクタデシルステアリン酸、オクタデシルオレイン酸、オクタデシルベヘン酸、ドコシルエルカ酸、ドコシルオレイン酸、オレイルオレイン酸、オレイルエルカ酸、オレイルステアリン酸、エルシルオレイン酸、エルシルエルカ酸、エルシルラウリル酸、エルシルステアリン酸、エルシルベヘン酸等が挙げられる。これらの中で、特にス

テアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、エルカ酸等が好ましい。また金属MとしてはLi, Mg, Al, Zn等が好ましい。これらの滑剤は単独で使用しても併用してもよい。

【0060】[D] ポリプロピレン樹脂組成物の配合割合上記構成のポリプロピレン樹脂100重量部に対して、(B) フォスフェート系化合物及び／又は安息香酸金属塩からなる造核剤は0.01～5重量部であり、(C) 脂肪族カルボン酸金属塩からなる滑剤は0.01～1重量部である。

【0061】造核剤が0.01重量部未満では造核作用が不十分であり、ポリプロピレン樹脂組成物の剛性が低い。一方造核剤が1重量部を超えてもさらなる効果の向上は得られない。造核剤の配合量は、好ましくは0.05～1重量部であり、より好ましくは、0.05～0.5重量部である。

【0062】滑剤が0.01重量部未満ではポリプロピレン樹脂組成物の剛性の向上が不十分であり、また1重量部を超えてもさらなる効果の向上は得られない。滑剤の配合量は、好ましくは0.05～0.8重量部であり、より好ましくは0.1～0.5重量部である。

【0063】[E] その他の添加剤  
本発明のポリプロピレン樹脂組成物には、改質を目的として、例えば熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、離型剤、発砲剤、色剤、結晶造核剤、顔料等を添加することができる。

【0064】[2] ポリプロピレン樹脂組成物の特性  
ポリプロピレン樹脂組成物のMFR (230℃、2.16kg)は、好ましくは0.5～300g/10分である。MFRが0.5g/10分未満であると成形性が劣り、300g/10分を超えると、ポリプロピレン樹脂組成物の機械的特性が劣る。より好ましいMFRは1～100g/10分である。

【0065】[3] ポリプロピレン樹脂組成物の製造方法  
ポリプロピレン樹脂（高結晶性プロピレンホモポリマー単独、又は高結晶性プロピレンホモポリマー部分とプロピレン-エチレン共重合部分とからなるプロピレン-エチレンブロック共重合体）に、上記造核剤及び滑剤を添加するには、例えばヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、リボンブレンダー、パンバリーミキサー等を用いて混合し、通常の単軸押出機、二軸押出機、プラベンダー又はロール等で170～300℃の温度範囲で熔融混練する。

【0066】

【実施例】本発明を以下の実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0067】合成例1

#### 高結晶性プロピレンホモポリマー (HPPI) の合成成分(A)の調製

還流冷却器を具備した1リットルの反応容器に、窒素ガス雰囲気下、チップ状の金属マグネシウム（純度99.5

%) 8.3g及びn-ヘキサン250mlを入れ、68℃で1時間攪拌後金属マグネシウムを取り出し、65℃で減圧乾燥して、予備活性化した金属マグネシウムを得た。

【0068】予備活性化した金属マグネシウムに、n-ブチルエーテル140ml及びn-ブチルマグネシウムクロライドのn-ブチルエーテル溶液（1.75モル／リットル）を0.5ml加え、得られた懸濁液を55℃に保ち、さらにn-ブチルエーテル50mlにn-ブチルクロライド38.5mlを溶解した溶液を50分間かけて滴下した。攪拌しながら70℃で4時間反応を行った後、反応液を25℃に保持した。

【0069】反応液にHC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 55.7mlを1時間かけて滴下し、60℃に15分間保持して反応させた。得られた固体をそれぞれ300mlのn-ヘキサンで6回洗浄し、室温で1時間減圧乾燥し、マグネシウム19.0%及び塩素28.9%を含むマグネシウム含有固体31.6gを得た。

【0070】還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを具備した300mlの反応容器に、窒素ガス雰囲気下でマグネシウム含有固体6.3g及びn-ヘプタン50mlを入れて懸濁液とし、室温で攪拌しながら2,2,2-トリクロロエタノール20ml（0.02ミリモル）とn-ヘプタン11mlの混合溶液を滴下ロートから30分間かけて滴下し、さらに80℃で1時間攪拌した。得られた固体をろ別し、室温のn-ヘキサン各100mlで4回洗浄し、さらにトルエン各100mlで2回洗浄して固体成分を得た。

【0071】上記の固体成分にトルエン40mlを加え、さらに四塩化チタン／トルエンの体積比が3／2になるように四塩化チタンを加えて90℃に昇温した。攪拌しながらフタル酸ジ-n-ブチル2mlとトルエン5mlの混合溶液を滴下した後、120℃で2時間攪拌した。得られた固体状物質を90℃でろ別し、トルエン各100mlで2回、90℃で洗浄した。さらに新たに四塩化チタン／トルエンの体積比が3／2になるように四塩化チタンを加え、120℃で2時間攪拌し、室温でそれぞれ100mlのn-ヘキサンで7回洗浄して成分(A) 5.5gを得た。

#### 【0072】予備重合

攪拌機を具備した500mlの反応器に、窒素ガス雰囲気下上記成分(A) 3.5g及びn-ヘプタン300mlを入れ、攪拌しながら5℃に冷却した。次にトリエチルアルミニウム(TEAL)のn-ヘプタン溶液（2.0モル／リットル）及び2,3,4-トリメチル-3-アザシクロペンチルトリメトキシシランを、反応系におけるTEAL及び2,3,4-トリメチル-3-アザシクロペンチルトリメトキシシランの濃度がそれぞれ100ミリモル／リットル及び10ミリモル／リットルとなるように添加し、5分間攪拌した。

【0073】系内を減圧した後、プロピレンガスを連続的に導入し、プロピレンを2.2時間重合させた。重合終了後、気相のプロピレンを窒素ガスでバージし、各100mlのn-ヘキサンで3回、室温で固相部を洗浄した。さらに固相部を室温で1時間減圧乾燥して、予備重合触媒を調製した。予備重合触媒中のマグネシウム量を測定した

結果、予備重合量は成分(A) 1 g 当たり3.1 g であった。

#### 【0074】本重合

窒素ガス雰囲気下でTEALのn-ヘプタン溶液(0.3 モル/リットル) 4mlとt-ブトキシシクロペンチルジメトキシシランのn-ヘプタン溶液(0.08モル/リットル) 3mlを混合し、5分間保持した後で、攪拌機を設けた5リットルのステンレス製オートクレープに入れた。得られた予備重合触媒22.5mgを反応系に装入した後、分子量制御剤として水素ガス7.5 リットル(常温・常圧)及び液体プロピレン3.0 リットルを圧入した後、反応系を70℃に昇温し、1時間プロピレンの重合を行った。重合終了後、容器内圧力が0.2 kgf/cm<sup>2</sup> Gになるまで未反応のプロピレンと水素ガスをパージし、高結晶性プロピレンホモポリマー(HPP1)を得た。HPP1の製造条件を表1に示す。

【0075】容器内から HPP1 を少量採取して、MFR\*

表1 プロピレンホモポリマーの重合条件及び特性

合成例 No.	HPPの重合条件		HPPの特性		
	HPP	水素ガス <sup>(1)</sup>	MFR <sup>(2)</sup>	$\Delta H_m$ <sup>(3)</sup>	$\Delta H_m'$ <sup>(4)</sup>
1	HPP1	7.5	20	28	26.5
2	HPP2	4.0	20	23	26.5
3	HPP3	1.8	3	26	25.2
4	HPP4	12.6	40	29	27.0

注(1) 単位: リットル。

(2) 単位: g/10分。

(3) 単位: cal/g。

(4) 単位: cal/g。

#### 【0078】合成例5

##### 高結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体(BPP1)の合成

水素ガス量を30リットルとした以外合成例1と同じ方法で高結晶性プロピレンホモポリマー部分を製造した後、容器内に水素ガスを0.2 リットル導入した。次いで、プロピレンとエチレンとのモル比が1.03の混合ガスを供給して、容器内圧力を6.0 kgf/cm<sup>2</sup> Gに保ち、0.5 時間プロピレンとエチレンとの共重合を行った。未反応ガスをパージし、白色粉末状のプロピレン-エチレンブロック共重合体(BPP1)を得た。製造条件を表2に示す。

【0079】得られたBPP1を分析した結果、プロピレンホモポリマー部分は95重量%であり、プロピレン-エチレンランダム共重合部分は5重量%であった。プロピレ※

\*を230℃、2.16kgで測定した。また示差走査熱量測定法により、DSC7(7700 Data Station、パーキンエルマ社製)により85℃から175℃への昇温時に昇温速度10℃/分で熱量を測定し、その熱量を試料の重量で除すことにより融解熱量 $\Delta H_m$ を算出した。その結果、プロピレンホモポリマー部分のMFRは20g/10分であり、 $\Delta H_m$ は28cal/gであった。この $\Delta H_m$ は、 $(24.5 + 1.583 \log MFR)$ により算出した計算値 $\Delta H_m'$ (26.5)より大きかった。HPP1のMFR、 $\Delta H_m$ 及び $\Delta H_m'$ を表1に示す。

#### 【0076】合成例2~4

表1に示す条件以外合成例1と同様にして、高結晶性プロピレンホモポリマー(HPP2~HPP4)を製造した。各高結晶性プロピレンホモポリマーの製造条件及び特性を表1に示す。

#### 【0077】

※n-エチレン共重合部分におけるエチレン含有量は50重量%であり、極限粘度 $[\eta]$ (135℃のデカリン中で測定)は3dl/gであった。また高結晶性プロピレンホモポリマー部分のMFR及び融解熱量 $\Delta H_m$ を測定した結果、MFRは170g/10分であり、 $\Delta H_m$ は28.43 cal/gであった。この $\Delta H_m$ は、 $(24.5 + 1.583 \log MFR)$ により算出した計算値 $\Delta H_m'$ (28.03)より大きかった。BPP1の特性を表3に示す。

#### 【0080】合成例6~12

表2に示す条件以外合成例5と同様にして、結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体(BPP2~BPP8)を製造した。各結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体の製造条件及び特性をそれぞれ表2及び表3に示す。

#### 【0081】

表2 プロピレン-エチレンブロック共重合体の重合条件及び特性

合成例 No.	ホモポリマー部分の重合			ランダム共重合部分の重合		
	水素ガス	C <sub>3</sub> /C <sub>2</sub> <sup>(1)</sup>	容器内	重合時	水素ガス	
	量(L)					
5	BPP1	30.0	1.03	6.0	0.5	0.2
6	BPP2	30.0	1.95	6.0	1.8	0.1
7	BPP3	30.0	0.84	6.1	1.5	0.5

21						22
8	BPP4	30.0	0.84	6.0	1.5	0.1
9	BPP5	30.0	0.21	6.4	1.0	2.2
10	BPP6	30.0	0.80	6.0	2.0	0.2
11	BPP7	2.7	0.84	6.1	1.5	0.5
12	BPP8	30.0	0.84	6.0	1.5	0.1

注(1) 単位：リットル。

【0082】

表3 プロピレン-エチレンブロック共重合体の特性

合成例No.	5	6	7	8
BPPの種類	BPP1	BPP2	BPP3	BPP4
<u>プロピレンホモポリマー部分</u>				
含有量 <sup>(1)</sup>	95	85	85	85
MFR (g/10分)	170	170	170	170
$\Delta H_m$ <sup>(2)</sup>	28.43	28.43	28.43	28.43
$\Delta H_m$ <sup>(3)</sup>	28.03	28.03	28.03	28.03
<u>プロピレン-エチレン共重合部分</u>				
含有量 <sup>(1)</sup>	5	15	15	15
エチレン量 <sup>(1)</sup>	50	30	50	50
$[\eta]$ (dl/g) <sup>(4)</sup>	3	3	2	4

注(1) 単位：重量%。

(2) 融解熱量の測定値 (cal/g)。

(3) 融解熱量の計算値 (cal/g)。

(4) 135℃のデカリン中で測定。

【0083】

表3 (続き) プロピレン-エチレンブロック共重合体の特性

合成例No.	9	10	11	12
BPPの種類	BPP5	BPP6	BPP7	BPP8
<u>プロピレンホモポリマー部分</u>				
含有量 <sup>(1)</sup>	85	80	85	80
MFR (g/10分)	170	170	5	170
$\Delta H_m$ <sup>(2)</sup>	28.43	28.43	26	28.43
$\Delta H_m$ <sup>(3)</sup>	28.03	28.03	25.61	28.03
<u>プロピレン-エチレン共重合部分</u>				
含有量 <sup>(1)</sup>	15	20	15	20
エチレン量 <sup>(1)</sup>	50	50	50	50
$[\eta]$ (dl/g) <sup>(4)</sup>	6	3	3	4

注(1)～(4) 同上。

#### 【0084】実施例1

合成例1で得られた高結晶性プロピレンホモポリマー (HPP1) 100重量部に対して、造核剤として0.05重量部のナトリウム-2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスフェート(商品名“NA-11UF”、旭電化工業(株)製)、滑剤として0.2重量部のベヘン酸亜鉛を添加し、スーパーミキサーでドライブレンドした後、二軸押出機(池貝(株)製、PCM-45)で200℃、200rpmで熔融混練した。得られたポリプロピレン樹脂組成物のペレットを樹脂温度210℃、射出圧力900kgf/cm<sup>2</sup>及び金型温度60℃で射出成形して、試験片を作製した。各試験片について以下の機械的特性を測定した。測定結果をMFR(230℃、荷重2.16kg)とともに表4に示す。

【0085】①曲げ弾性率(kgf/cm<sup>2</sup>)：JIS K7203により110mm×10mm×4mmの試験片を用いて、23℃で測定した。

【0086】②アイゾット衝撃強度(kgf・cm/cm<sup>2</sup>)：JIS K7110より80mm×10mm×4mmのノッチ付き試験片を用いて、23℃で測定した。

【0087】③熱変形温度(HDT)：JIS K7207により120mm×12.7mm×4mmの試験片を用いて、23℃及び4.6kgf/cm<sup>2</sup>荷重下で測定した。

【0088】④高速成形性：本発明のポリプロピレン樹脂組成物のペレットを8オンス射出成形機(住友重機(株)製)により以下のA、B二つの条件でサンプルを作成し、この時の離型する状況により、次の基準で評価

した。

\* \* 【0089】

## 成形条件

	条件A	条件B
シリンダー温度	250℃	200℃
射出圧	900 kgf/cm <sup>2</sup>	900 kgf/cm <sup>2</sup>
保圧	250 kgf/cm <sup>2</sup>	250 kgf/cm <sup>2</sup>
保圧時間	15秒	
冷却時間	10秒	
金型	80mm×80mm×2mm、フィルムゲート2箇所取り	
金型温度	60℃	30℃

## 【0090】評価基準

◎：A、B両方の条件で突き出しピンによる変形、そり、透明性不良が無く、良好な離型性を示し、かつ冷却時間が5秒以下のもの。

○：A、B両方の条件で突き出しピンによる変形、そり、透明性不良が無く、良好な離型性を示すもの。

△：AまたはBのいずれか一方の条件で突き出しピンによる変形、そり、透明性不良が認められるもの。

×：A、B両方の条件で成形品の固化が不十分のために金型から離型しないもの。

※cm）：高速成形性の条件Aにて得られた試験片をJIS K7211（硬質プラスチックの落錘衝撃試験方法通則）により、23℃、重錘100～200g、50%破壊エネルギーを測定する方法で評価した。

## 【0092】実施例2～8、比較例1～11

合成例2～4で調製した高結晶性プロピレンホモポリマー（HPP2～HPP4）に、表4に示す割合で造核剤及び滑剤を添加し、実施例1と同じ条件で熔融混練してポリプロピレン樹脂組成物を製造し、実施例1と同様にして機械的特性を測定した。結果を表4に示す。

20

【0091】⑤耐衝撃性（デュポン衝撃強度、kgf・※

【0093】

表4 ポリプロピレン樹脂組成物の組成及び特性

項目	実施例			
	1	2	3	4
<b>組成（重量部）</b>				
HPP 種類	HPP1	HPP1	HPP1	HPP1
含有量	100	100	100	100
NA-11UF <sup>(1)</sup>	0.05	0.2	0.2	0.2
安息香酸ナトリウム	—	—	—	—
ゲルオールMD <sup>(2)</sup>	—	—	—	—
シエル核剤 <sup>(3)</sup>	—	—	—	—
ベヘン酸亜鉛 <sup>(4)</sup>	0.2	0.2	—	—
ステアリン酸亜鉛 <sup>(4)</sup>	—	—	0.2	—
ベヘン酸リチウム <sup>(4)</sup>	—	—	—	0.2
ステアリン酸 <sup>(4)</sup>	—	—	—	—
<b>特性</b>				
MFR（g/10分）	23	23	23	23
曲げ弾性率（kgf/cm <sup>2</sup> ）	22,500	23,000	23,000	23,000
Izod衝撃強度 <sup>(5)</sup>	2.5	2.3	2.3	2.3
HDT（℃）	142	143	143	143
デュポン衝撃強度 <sup>(6)</sup>	3.2	4.2	4.1	4.1
高速成形性	◎	◎	◎	◎

注(1) 造核剤：ナトリウム-2,2'-メチレンビス（4,6-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェート（旭電化工業（株）製）。

(2) 造核剤：1,3,2,4-ジ（*p*-メチルベンジリデン）ソルビトール（三井東圧化学（株）製）。

(3) 造核剤：*p*-*t*-ブチル安息香酸アルミニウム塩（大日本インキ化学工業（株）製）。

(4) 滑剤。

(5) 単位:  $\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ 。(6) 単位:  $\text{kgf} \cdot \text{cm}$ 

【0094】

表4 (続き) ポリプロピレン樹脂組成物の組成及び特性

項目	実施例			
	5	6	7	8
組成 (重量部)				
HPP 種類	HPP1	HPP3	HPP4	HPP1
含有量	100	100	100	100
NA-11UF <sup>(1)</sup>	0.2	0.2	0.2	—
安息香酸ナトリウム	—	—	—	0.2
ゲルオールMD <sup>(2)</sup>	—	—	—	—
シェル核剤 <sup>(3)</sup>	—	—	—	—
ベヘン酸亜鉛 <sup>(4)</sup>	—	0.2	0.2	0.2
ステアリン酸亜鉛 <sup>(4)</sup>	—	—	—	—
ベヘン酸リチウム <sup>(4)</sup>	—	—	—	—
ステアリン酸 <sup>(4)</sup>	0.2	—	—	—
特性				
MFR (g/10分)	23	4	45	23
曲げ弾性率 ( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )	23,000	21,500	23,500	21,000
Izod衝撃強度 <sup>(5)</sup>	2.3	3.0	2.3	2.7
HDT (°C)	142	140	145	135
デュボン衝撃強度 <sup>(6)</sup>	3.9	9.5	2.8	4.5
高速成形性	◎	◎	◎	◎

注(1)～(6) 同上。

【0095】

表4 (続き) ポリプロピレン樹脂組成物の組成及び特性

項目	比較例					
	1	2	3	4	5	6
組成 (重量部)						
HPP 種類	HPP1	HPP1	HPP3	HPP4	HPP2	HPP1
含有量	100	100	100	100	100	100
NA-11UF <sup>(1)</sup>	0.05	0.2	0.2	0.2	0.2	—
安息香酸ナトリウム	—	—	—	—	—	0.2
ゲルオールMD <sup>(2)</sup>	—	—	—	—	—	—
シェル核剤 <sup>(3)</sup>	—	—	—	—	—	—
ベヘン酸亜鉛 <sup>(4)</sup>	—	—	—	—	—	—
ステアリン酸亜鉛 <sup>(4)</sup>	—	—	—	—	—	—
ベヘン酸リチウム <sup>(4)</sup>	—	—	—	—	—	—
ステアリン酸 <sup>(4)</sup>	—	—	—	—	—	—
特性						
MFR (g/10分)	20	20	3.0	40	20	20
曲げ弾性率 <sup>(5)</sup>	20,500	21,000	20,500	21,500	20,000	20,000
Izod衝撃強度 <sup>(6)</sup>	2.3	2.0	2.5	2.0	2.3	2.5
HDT (°C)	133	136	132	137	130	128
デュボン衝撃強度 <sup>(7)</sup>	2.4	2.1	7.5	2.0	2.5	2.4
高速成形性	○	◎	◎	◎	◎	○

注(1)～(4) 同上。

(5) 単位:  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ (6) 単位:  $\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^2$ 。

(7) 単位: kgf・cm

【0096】

表4 (続き) ポリプロピレン樹脂組成物の組成及び特性

項目	比較例				
	7	8	9	10	11
<b>組成 (重量部)</b>					
HPP 種類	HPP1	HPP1	HPP1	HPP1	HPP1
含有量	100	100	100	100	100
NA-11UF <sup>(1)</sup>	—	—	—	—	—
安息香酸ナトリウム	—	—	—	—	—
ゲルオールMD <sup>(2)</sup>	—	—	—	0.2	—
シェル核剤 <sup>(3)</sup>	—	—	—	—	0.2
ベヘン酸亜鉛 <sup>(4)</sup>	0.1	0.2	0.4	0.2	0.2
ステアリン酸亜鉛 <sup>(4)</sup>	—	—	—	—	—
ベヘン酸リチウム <sup>(4)</sup>	—	—	—	—	—
ステアリン酸 <sup>(4)</sup>	—	—	—	—	—
<b>特性</b>					
MFR (g/10分)	23	23	24	23	23
曲げ弾性率 <sup>(5)</sup>	16,300	16,000	15,500	19,600	19,300
Izod衝撃強度 <sup>(6)</sup>	2.3	2.4	2.3	1.8	1.9
HDT (℃)	120	119	116	135	133
デュボン衝撃強度 <sup>(7)</sup>	2.8	2.5	2.0	1.7	2.0
高速成形性	○	○	△	◎	◎

注(1)～(7) 同上。

【0097】 実施例9～19、比較例12～15

合成例5～12で得られた高結晶性プロピレン-エチレン  
ブロック共重合体 (BPP1～BPP8) 100 重量部に対して、  
表5に示す割合で造核剤及び滑剤を添加し、実施例1と\*

\* 同じ条件で射出成形して、試験片を作製した。各試験片  
について以下の機械的特性を測定した。測定結果をMF  
R (230℃、荷重2.16kg) とともに表5に示す。

【0098】

表5 ポリプロピレン樹脂組成物の組成及び特性

項目	実施例					
	9	10	11	12	13	14
<b>組成 (重量部)</b>						
BPP 種類	BPP1	BPP2	BPP3	BPP4	BPP4	BPP4
含有量	100	100	100	100	100	100
NA-11UF <sup>(1)</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
安息香酸ナトリウム	—	—	—	—	—	—
ベヘン酸亜鉛	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4
<b>特性</b>						
MFR (g/10分)	128	68.9	79.8	54.8	52.8	56.8
曲げ弾性率 <sup>(2)</sup>	19,100	16,400	17,800	17,200	16,900	17,500
Izod衝撃強度 <sup>(3)</sup>	5.6	6.8	6.4	7.8	7.7	7.5
HDT (℃)	127	125	121	124	123	125
デュボン衝撃強度 <sup>(4)</sup>	38	42	40	47	46	42
高速成形性	◎	◎	◎	◎	◎	◎

注(1) 造核剤: ナトリウム-2,2'-メチレンビス (4,6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) フ  
ォスフェート (旭電化工業 (株) 製)。

(2) 単位: kgf/cm<sup>2</sup>(3) 単位: kgf・cm/cm<sup>2</sup>

(4) 単位: kgf・cm

【0099】



表5 (続き) ポリプロピレン樹脂組成物の組成及び特性

項目	実施例				
	15	16	17	18	19
組成 (重量部)					
BPP 種類	BPP4	BPP5	BPP6	BPP7	BPP8
含有量	100	100	100	100	100
NA-11UF <sup>(1)</sup>	—	—	0.2	0.2	0.2
安息香酸ナトリウム	—	0.2	—	—	—
ベヘン酸亜鉛	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
特性					
MFR (g/10分)	54.8	54.8	36.3	33.2	4.8
曲げ弾性率 <sup>(2)</sup>	13,800	17,400	16,600	15,800	16,600
Izod衝撃強度 <sup>(3)</sup>	7.5	7.8	9.2	9.8	8.7
HDT (°C)	110	123	122	120	115
デュボン衝撃強度 <sup>(4)</sup>	37	41	50	52	47
高速成形性	◎	◎	◎	◎	◎

注(1)～(4) 同上。

【0100】

表5 (続き) ポリプロピレン樹脂組成物の組成及び特性

項目	比較例			
	12	13	14	15
組成 (重量部)				
BPP 種類	BPP4	BPP4	BPP10	BPP4
含有量	100	100	100	100
NA-11UF <sup>(1)</sup>	—	0.2	—	—
安息香酸ナトリウム	—	—	—	—
ベヘン酸亜鉛	—	—	0.2	0.2
特性				
MFR (g/10分)	49.8	49.8	54.8	54.8
曲げ弾性率 <sup>(2)</sup>	13,500	16,000	14,800	13,600
Izod衝撃強度 <sup>(3)</sup>	5.6	6.8	8.7	5.8
HDT (°C)	107	121	116	108
デュボン衝撃強度 <sup>(4)</sup>	31	28	30	32
高速成形性	○	◎	◎	△

注(1)～(4) 同上。

【0101】表5から明らかなように、ポリプロピレン樹脂として結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体を使用した場合も、ポリプロピレン樹脂組成物は剛性、耐衝撃性及び耐熱性に優れている。実施例と比較例の比較から、融解熱量が  $[24.5 + 1.583 \log MFR]$  よりも小さいプロピレンホモポリマー部分を用いた場合には、剛性、耐衝撃性及び耐熱性が悪いことがわかる。また、 $H_m \geq [24.5 + 1.583 \log MFR]$  を満足するプロピレンホモポリマー部分を用いても、造核剤及び滑剤を添加しない場合には、良好な剛性、耐衝撃性、耐熱性、耐摩耗性及び高速成形性が得られない。

【0102】

【発明の効果】本発明のポリプロピレン樹脂組成物は、0.5～300g/10分のMFRを有し、示差走査熱量測定から求めた融解熱 ( $\Delta H_m$ ) とMFRとの間に一定の関係を有するプロピレンホモポリマー部分を主体とするポリプロピレン樹脂に、特定の造核剤及び滑剤を組み合わせることで配合しているので、剛性及び耐熱性を有すると共に耐摩耗性、高速成形性に優れている。このようなポリプロピレン樹脂組成物は、電気部品、自動車部品等の用途に広く使用することができる。